


PTO 892 item N 1/12/06


PAT-NO: JP404021570A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04021570 A

TITLE: SIALON SINTERED COMPACT AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: January 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ASAYAMA, MASAHIRO

KOMATSU, MICHIIYASU

KAMEDA, TSUNEJI

ABE, YUTAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02122697

APPL-DATE: May 11, 1990

INT-CL (IPC): C04B035/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title sintered compact excellent in mechanical strength and fracture toughness by phase transition of an α -type silicon nitride powder- contg. stock powder into β -type under specified conditions along with making needle crystal growth followed by sintering at the temperature for SIALON synthesis.

CONSTITUTION: A stock powder containing an α -type silicon nitride powder and satisfying SIALON composition is held at the α - β transition temperature for a specified time to effect phase transition of the α -type to β -type along with making the needle crystal growth of the β -type silicon nitride. The resulting powder is then sintered at the temperature for SIALON synthesis, thus giving the objective SIALON sintered compact containing needle crystal grains 3-100 μ m in means size and (1:3)-(1:20) in aspect ratio. In the present sintered compact, α -type-derived granular crystal grains and β -type-derived needle crystal grains exist in a mixed state.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-21570

⑤ Int. Cl.⁵

C 04 B 35/58

識別記号

3 0 2 N
3 0 2 S
3 0 2 U

庁内整理番号

8821-4G
8821-4G
8821-4G

④ 公開 平成4年(1992)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 サイアロン焼結体およびその製造方法

⑰ 特 願 平2-122697

⑱ 出 願 平2(1990)5月11日

⑲ 発 明 者 浅 山 雅 弘 神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式会社東芝京浜事業所内
 ⑲ 発 明 者 小 松 通 泰 神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式会社東芝京浜事業所内
 ⑲ 発 明 者 亀 田 常 治 神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式会社東芝京浜事業所内
 ⑲ 発 明 者 阿 部 豊 神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式会社東芝京浜事業所内
 ⑳ 出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 須山 佐一

明 細 書

1. 発明の名称

サイアロン焼結体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) サイアロン焼結体全体としての平均粒径が
 $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、

かつアスペクト比が $1:3 \sim 1:20$ の範囲である
 針状の結晶粒を含有する

ことを特徴とするサイアロン焼結体。

(2) 窒化ケイ素成分の出発原料として α 型窒化
 ケイ素粉末を用い、

この α 型窒化ケイ素粉末を含有し、サイアロン
 組成を満足するよう原料粉末を調製し、

この原料粉末を $\alpha-\beta$ 転移温度下で所定時間保
 持して、前記 α 型窒化ケイ素の一部を β 型窒化ケ
 イ素に相転移させるとともに、この β 型窒化ケ
 イ素を針状に結晶成長させ、

その後、前記原料粉末をサイアロン合成温度下
 で焼結させ、

前記 α 型窒化ケイ素粉末の粒子形状に由来する

粒状結晶粒と前記 β 型窒化ケイ素の形状に由来す
 る針状結晶粒とを混在させる

ことを特徴とするサイアロン焼結体の製造方法。

(3) 窒化ケイ素成分の出発原料として α 型窒化
 ケイ素粉末と針状晶の β 型窒化ケイ素粉末とを混
 合した $\alpha\beta$ 混合粉末を用い、

この $\alpha\beta$ 混合粉末を含有し、サイアロン組成を
 満足するよう原料粉末を調製し、

この原料粉末をサイアロン合成温度下で焼結さ
 せ、

前記 α 型窒化ケイ素粉末の粒子形状に由来する
 粒状結晶粒と前記 β 型窒化ケイ素の形状に由来す
 る針状結晶粒とを混在させる

ことを特徴とするサイアロン焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、機械的強度や破壊靱性に優れたサ
 イアロン焼結体およびその製造方法に関する。

(従来技術)

Si-Al-O-N を主構成元素とするサイアロンは、熱膨張係数が小さく、耐熱性、耐酸化特性、耐食性に優れており、 Si_3N_4 焼結体系材料やSiC 焼結体系材料とともに、エンジン部材などを始め、各種の高強度耐熱部品や高温耐食部品に応用することが試みられている。

このようなサイアロンには、 α 型 Si_3N_4 と同一構造を有する α 型サイアロンと、 β 型 Si_3N_4 と同一構造を有する β 型サイアロンとが知られており、上記 β (β' と呼ぶ) 型サイアロンは次のようにして作製されている。

すなわちサイアロン焼結体は、 Si_3N_4 焼結体などに比べて焼結性が高いために、 β 型サイアロンでは Si_3N_4 -AlN-Al₂O₃、 Si_3N_4 -AlN-SiO₂、 Si_3N_4 -AlN-Al₂O₃-SiO₂ などの所定量の混合粉末を出発原料として用い、プレス成形法などによって成形体を作製し、この成形体に不活性ガス雰囲気中で常圧焼結や雰囲気加圧焼結を施すことにより製造されている。

このように、 β 型サイアロン焼結体は比較的焼

結性が高いために、常圧焼結法や雰囲気加圧焼結法によって容易に緻密質な焼結体を得ることができ、かつ耐酸化特性や耐食性に優れ、1400℃を超えるような高温下においても機械的強度の低下がほとんどないなど、優れた特性を有しているが、常圧焼結法や雰囲気加圧焼結法による焼結体の機械的強度の絶対値自体は、 Si_3N_4 焼結体やSiC 焼結体に比べると劣り、また破壊靱性値も十分に満足できる値には達していないのが現状である。

そこで、このような β 型サイアロン焼結体の機械的強度や破壊靱性値などの改善の試みとして、セラミックスウィスカーなどを添加して繊維状物質による補強を行ったり、他のセラミックス焼結体と同様に希土類酸化物などの添加物を加え、液相焼結による緻密化などの試みがなされている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上述した強度改善方法のうち、たとえばセラミックスウィスカーの添加は、ウィスカーの種類によって β 型サイアロン粉末とのなじみ性が悪いために焼結性が低下し、得られる焼

結体の密度が低下してしまい、強度や耐熱衝撃性などの十分な改善効果が得られていない。また、希土類酸化物などの添加は、耐酸化性や高温における強度などの高温特性の低下を招くという問題があった。

一方、ホットプレス法によれば、ある程度緻密質で機械的強度に優れたものが得られているが、このホットプレス法は得られる形状が限定され、比較的高い焼結性を十分に活かすことができず、また製造コストが高いなどの問題があった。

本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、より高い靱性を有するサイアロン焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明のサイアロン焼結体は、サイアロン焼結体全体としての平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、かつアスペクト比が $1:3 \sim 1:20$ の範囲である針状の結晶粒を含有することを特徴

としている。

また、本発明のサイアロン焼結体の製造方法は、窒化ケイ素成分の出発原料として α 型窒化ケイ素粉末を用い、この α 型窒化ケイ素粉末を含有し、サイアロン組成を満足するよう原料粉末を調製し、この原料粉末を $\alpha-\beta$ 転移温度下で所定時間保持して、前記 α 型窒化ケイ素の一部を β 型窒化ケイ素に相転移させるとともに、この β 型窒化ケイ素を針状に結晶成長させ、その後、前記出発原料をサイアロン合成温度下で焼結させ、前記 α 型窒化ケイ素粉末の粒子形状に由来する粒状結晶粒と前記 β 型窒化ケイ素の形状に由来する針状結晶粒とを混在させることを特徴としている。

また、本発明の第二の製造方法は、窒化ケイ素成分の出発原料として α 型窒化ケイ素粉末と針状晶の β 型窒化ケイ素粉末とを混合した $\alpha\beta$ 混合粉末を用い、この $\alpha\beta$ 混合粉末を含有し、サイアロン組成を満足するよう原料粉末を調製し、アルミニウム、酸素および窒素の4元素が含まれるよう原料粉末を調製し、この原料粉末をサイアロン合

成温度下で焼結させ、前記 α 型窒化ケイ素粉末の粒子形状に由来する粒状結晶粒と前記 β 型窒化ケイ素の形状に由来する針状結晶粒とを混在させることを特徴としている。

本発明のサイアロン焼結体において、焼結体中に含まれる針状の結晶粒は、その細長い形状によってクラックの進展を妨げるもので、この針状結晶を含めた焼結体全体としての平均粒径は $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。

ここで、平均粒径とは、サイアロン焼結体のランダムに選択した断面における切り口線上の各粒子の幅の平均値を取ったものである。

この平均粒径が $3\mu\text{m}$ 未満では結晶粒が微細過ぎて、進展してきたクラックを直線方向から曲げて逃がすことができず、 $100\mu\text{m}$ を超えると逆に結晶粒が大きすぎるため破壊の起点となり易く、強度低下を招くからである。

また、このようなサイアロン焼結体中に含まれる針状の結晶粒はアスペクト比が $1:3\sim 1:20$ の範囲である。

ここで用いる α 型窒化ケイ素粉末は平均粉末粒子径が $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。この粉末粒子径は、粉末としての粒子径であり、マイクロトラック方式測定装置を用いて測定したものである。

すなわち、原料粉末における平均粒子径と、上述したサイアロン焼結体における平均粒径とは意味が異なるものである。

本発明の第二のセラミックス焼結体の製造方法においては、 α 型窒化ケイ素粉末と、針状品の β 型窒化ケイ素粉末とを混合した $\alpha\beta$ 混合粉末を窒化ケイ素成分としての出発原料としている。

この出発原料のうち、 α 型窒化ケイ素は針状でなくアスペクト比がほぼ $1:1$ に近い粒状の結晶であり、この α 型窒化ケイ素と針状の β 型窒化ケイ素との混合粉末を酸化アルミニウムなど他の成分と共に焼結させることにより、粒状結晶と針状結晶とが混在した β' 型サイアロンとなる。

この方法においては、 $\alpha-\beta$ 転移温度で特別に保持せず、サイアロン合成温度まで直接加熱して

アスペクト比が $1:3$ 未満であると細長い形状が充分活かされず、クラック進展の妨げ効果を発揮しない。一方、アスペクト比が $1:20$ を超えると逆に結晶粒が細長すぎるため、クラックが結晶粒を切断して直進し、脇方向に逃がすことができなくなる。

このような針状の結晶粒を含有するサイアロン焼結体は、本発明の製造方法によって得ることができる。

その第一の製造方法は、 α 型窒化ケイ素粉末を窒化ケイ素成分側の出発原料として酸化アルミニウムなどその他の所定成分を混合してサイアロン合成の原料粉末とし、この原料粉末を $\alpha-\beta$ 転移温度下で所定時間保持して α 型窒化ケイ素の一部を β 型窒化ケイ素に相転移させ、同時にこの β 型窒化ケイ素を針状に結晶成長させる方法であり、 $\alpha-\beta$ 転移温度すなわち $1600\sim 1800^\circ\text{C}$ の下で、成長処理の時間を $0.2\sim 10$ 時間の範囲で変化させることにより、得られるサイアロン焼結体の平均粒径およびアスペクト比をコントロールする。

焼結させるため、出発原料中の α 型成分は、その粒状の形状をほとんど変えずに β 型窒化ケイ素を経て β' サイアロン中の粒状結晶として残り、もう一方の β 型成分はあらかじめ針状結晶を用いているためこの針状のまま β' サイアロン中の針状結晶として残る。

ここで出発原料として使用する α 型窒化ケイ素粉末は平均粒子径 $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度が好ましく針状の β 型窒化ケイ素粉末は平均粒子径 $0.5\sim 3.5\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

この平均粒子径は上述した第一の製造方法における出発原料の平均粒子径と同じ方法で求めたものである。

出発原料の α 型： β 型の比率は $99:1\sim 5:95$ 程度が好ましく、 β 型窒化ケイ素粉末の針状の形状はアスペクト比が $1:3\sim 1:20$ の範囲であることが好ましい。

アスペクト比が $1:3$ 未満であると細長い形状が充分活かされず、クラック進展の妨げ効果を発揮しない。一方、アスペクト比が $1:20$ を超える

と逆に結晶粒が細長すぎるため、クラックが結晶粒を切断して直進し、脇方向に逃がすことができなくなる。

このような出発原料を用いて、この混合粉末をプレス成形法やスリップキャスト法などの公知の成形法によって所要の形状に成形する。

次いで、不活性ガス雰囲気中で、1700～1800℃程度の温度で焼成する。

この際、出発原料のうち一方の α 型窒化ケイ素粉末は焼結とサイアロン合成が同時進行して、粒子形状にそれほどの変化を起こさず β 型に転移し、他方の針状晶の β 型窒化ケイ素は針状形状をそのまま残して焼結し、結果として針状晶の絡みあった構造の β' 型サイアロンとなる。

なお、焼成は常圧焼結法や雰囲気加圧焼結法によっても緻密質で、機械的強度に優れ、高破壊靱性値を有するセラミックス焼結体を得られるが、これらの焼結法に限定されるものではなく、ホットプレス成形法や熱間静水圧焼結法(HIP)などを適用してもよい。

げざるをえなくなるのである。

したがって、クラックの進展を途中で止めることができ、靱性の向上を図ることができる。

(実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。

実施例1～4

まず、平均粒子径が $0.4\mu\text{m}$ の窒化ケイ素粉末と、平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム粉末10重量%とを、分散媒としてエタノールを用いボールミルにて24時間混合を行い原料粉末を調製した。

次いで、この原料粉末100重量部に対してバイングを所定量添加し、約1000kg/cm²の成形圧で長さ50mm×幅50mm×厚さ5mmの棒状成形体を作製した。

次に、この成形体を窒素雰囲気中で700℃に加熱して脱脂した後、窒素ガス雰囲気中において、1700℃のもと1時間～10時間の条件で保持時間を変化させた後、サイアロン合成温度で焼結させ、第1表に示すように焼結体全体としての平均粒径、

このようにして得られる本発明のセラミックス焼結体は、球状晶と針状晶とが混在した β' 型サイアロンとなる。

(作用)

本発明によれば、サイアロン焼結体は、焼結体全体としての平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、かつアスペクト比が1:3～1:20の範囲である針状の結晶粒を含有している。

ここで、針状の結晶粒は絡み合いの構造を形成し、焼結体中を進展するクラックを進展方向から結晶粒の曲りくねった粒界に沿って別方向に曲げて逃がし、クラックの進展を妨げる。

すなわち、従来のサイアロンは結晶粒が $2\mu\text{m}$ 程度と微細であるため、一旦発生したクラックは焼結体中を止まらずに直進して焼結体を破壊していたのに対し、本発明のサイアロン焼結体では、針状の結晶粒の存在によって焼結体内の結晶粒の形状が不規則となり、絡み合い構造を形成して機械的強度を向上させるとともに、結晶粒の長さによってクラックの進展通路が塞がれ、脇方向に逃

および焼結体中の針状結晶の平均アスペクト比が異なる種々のサイアロン焼結体を作製した。

なお、ここで焼結体全体としての平均粒径は、作製した焼結体の2箇所をランダムに切断し、倍率1000倍の顕微鏡観察によって求めた。

また、平均アスペクト比は、写真上でランダムに選定した粒子50個の短径と長径の比の平均を出すことによって求めた。

このようにして得たサイアロン焼結体を鏡面加工した後、破壊靱性値を測定した。これらの結果を第1表に示す。

比較例1～2

実施例1で使用した原料粉末を用い、実施例1と同一保持温度のもと、0.1時間および15時間焼成を行ってそれぞれ異なる平均粒径およびアスペクト比を有するサイアロン焼結体を作製した。

そして、実施例1と同一条件で破壊靱性値を測定した。その結果を実施例の結果と併せて第1表に示す。

第 1 表

		平均粒径	アスペクト比	靱性値
実 施 例	1	5	10	7.9
	2	20	7	7.8
	3	50	10	7.4
	4	70	4	7.1
比 較 例	1	2	2	3.4
	2	120	10	3.7

破壊靱性値はマイクロインデンテーション法により測定したものであり、単位はMPa \sqrt{m} である。

また、平均粒径の単位は μm である。

と同様にして破壊靱性値を測定し、さらに抗折強度についても調べた。その結果を第2表に示す。

比較例3～6

α 型窒化ケイ素粉末と針状晶 β 型窒化ケイ素とを第2表に示すような割合で混合し、出発原料を調製した。

また、ここで用いた針状晶 β 型窒化ケイ素のアスペクト比はそれぞれ第2表に示したとおりである。

これらのサイアロン焼結体について、実施例1と同様にして破壊靱性値を測定し、さらに抗折強度についても調べた。その結果を第2表に示す。

(以下余白)

第1表の結果から明らかなように、実施例のサイアロン焼結体は、クラック進展の防止に最も効果的な平均粒径を備え、かつ所定のアスペクト比を有する針状の結晶粒を含有することにより、靱性を大きく向上させることができた。

実施例5～8

続いて、窒化ケイ素成分として α 型窒化ケイ素と β 型窒化ケイ素との混合粉末を用いたサイアロン焼結体の製造方法の実施例について述べる。

まず、 α 型窒化ケイ素粉末と、アスペクト比が1:20以下である針状晶 β 型窒化ケイ素とを第2表に示すような割合で混合し、出発原料を調製した。

さらに、次式で表される β 型サイアロンの一般式： $Si_{8-2Z}Al_2O_2N_{8-2Z}$ ($Z=0\sim 4.2$)において $Z=1$ となるように Al_2O_3 と AlN とを添加し、原料粉末を調製した。

このような原料粉末を用いて、実施例1と同一条件でサイアロン焼結体をそれぞれ作製した。

これらのサイアロン焼結体について、実施例1

第 2 表

		出発原料 (%)		β 型結晶粒のアスペクト比	強 度 (kgf/mm ²)	靱 性 (MPa \sqrt{m})
		α	β			
実 施 例	5	99	1	1:4	47	6.2
	6	99	1	1:20	48	6.5
	7	25	75	1:3	51	6.8
	8	5	95	1:20	53	6.7
比 較 例	3	100	0	—	35	3.0
	4	75	25	1:1.5	36	3.1
	5	99.7	0.3	1:7	36	3.1
	6	75	25	1:30	37	3.2

第2表の結果から明らかなように、比較例のように β 型窒化ケイ素粉末の混合量が少ない場合や混合した β 型窒化ケイ素のアスペクト比が適切な値でない場合、サイアロン焼結体の強度並びに靱性は向上されない。

これに対して実施例の方法で作製したサイアロン焼結体は焼結体内の粒子の絡み合いによって強度、靱性がともに向上していた。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、所定サイズの針状晶粒子がサイアロン焼結体内に存在して絡み合い構造を形成し、クラックの走りを逃がしているため、クラックの大きな進展を防止することができる。

したがって、機械的強度および破壊靱性値に優れたものとなり、より高品質のサイアロン焼結体を得ることができる。

出願人 株式会社 東芝

代理人 弁理士 須山 佐一